

## 明 細 書

## 燃料改質器

## 5 技術分野

本発明は、炭化水素系燃料を改質して水素に富む改質ガスを製造する燃料改質器に関し、特に構造が比較的シンプルで製造コストが安価な一体型の燃料改質器に関する。また、本発明は、炭化水素系燃料として都市ガス、LPGや嫌気性消化ガス等の気体燃料や灯油やガソリン等の液体燃料等のような各種の炭化水素系燃料に対処できる、固体高分子型燃料電池に適した改質ガスを製造する一体型の燃料改質器に関する。

## 背景技術

近年、地球環境の保全を背景に熱と電気とを併給できる燃料電池コージェネレーションシステムが開発されつつある。該システムでは天然ガス等の炭化水素系燃料を改質装置により水蒸気改質して水素に富む改質ガスを製造し、製造した改質ガスを燃料電池に供給して発電するようになっている。そこで、改質装置はシステム全体の経済性とエネルギー効率にとって重要な開発要素である。

一般に、燃料電池がリン酸型燃料電池の場合には、改質装置は、改質熱を供給する燃焼部、炭化水素を水蒸気との改質反応によって水素とCOに改質する改質部、並びに改質ガス中のCOを水蒸気との変成反応によって水素とCO<sub>2</sub>に変成する変成部とを備えている。また、燃料電池が固体高分子型燃料電池の場合には、改質装置は、改質熱を供給する燃焼部、改質部、変成部、並びにCO変成ガス中の残留COを酸素との選択的酸化反応により除去する選択酸化部とを備えている。改質装置のコンパクト化や熱効率向上を図るために、改質器の各構成部を一体化した一体型改質器が提案されており、例えば多重円筒式改質器や積層平板型改質器等が開示されている。

しかしながら、従来の多重円筒型改質器では、高温のバーナー燃焼部と、加熱が必要な高温吸熱反応を行う改質部と、冷却が必要な中低温放熱反応を行う変成反応

部及び選択酸化部とが同軸の多重円筒体に配置されているので、構造がかなり複雑で製造コストが高くなるという課題があった。また、従来の多重円筒型改質器では、各部を区画する円筒状隔壁の長さと面積が大きく、且つ各部間における温度差が大きいことから、各部の連結部に発生する熱応力が大きく、また隔壁を通過する熱流が大きいという性質がある。そこで、各部の温度分布が互いに影響し合っていて温度制御が難しく、起動時間も長い等の課題がある。また、従来の積層平板型改質器についても、多重円筒型改質器と基本的に同様な課題を抱えている。

また、従来の改質装置では都市ガスや天然ガスのような気体燃料と、ガソリン、灯油、メタノール等の液体燃料の何れか一方に対処している。即ち、気体燃料に対しては気体燃料の予熱や水蒸気との混合機構が要求される。他方、液体燃料では、液体燃料の気化機構が必要となる。そこで、従来の改質装置では気体燃料用と液体燃料用とを別々に用意することで、顧客の需要に応えようとしていた。

しかし、気体燃料と液体燃料とは供給事業者が別系列であると共に、揮発油税のような課税に対しても異なる取扱いがされている。そこで、燃料電池の使用者においては、改質装置が気体燃料と液体燃料の何れにも対処できれば、経済環境の時々の変動に応じて最適な燃料を利用できるという利点がある。また、気体燃料用と液体燃料用の改質装置を別々に製造する場合に比較して、気体燃料と液体燃料の両方に適用できる改質装置を製造する場合には、量産効果により改質装置の製造コストが低下する可能性もある。

本発明は上記した課題を解決するもので、第１の目的は、構造が比較的シンプルで製造コストが安価な燃料改質器を提供することである。第２の目的は、熱応力の発生が少なくて耐久性に優れる燃料改質器を提供することである。第３の目的は、燃料改質器各部の最適温度分布の制御が容易で熱効率が高く、且つ起動時間も短い燃料改質器を提供することである。第４の目的は、気体燃料と液体燃料の両方を改質できる燃料改質器を提供することである。

## 発明の開示

第1の目的を達成する本発明の燃料改質器は、例えば図1に示すように、燃料が

5 燃焼する燃焼室 5 A と、該燃焼室 5 A の外周面側に設けられると共に、環状に改質触媒を充填した改質部 7 を有する高温ユニット 2 と、高温ユニット 2 と連結される側に設けられると共に、筒状又は環状に変成触媒を充填した変成部（21、26）と、高温ユニット 2 と連結される側とは反対側に設けられると共に、筒状又は環状に選択酸化触媒を充填した選択酸化部 36 を有する中低温ユニット 3 と、高温ユニット 2 の改質部を通過した改質ガスを、中低温ユニット 3 の変成部側に供給する連結流通管 19 と、連結流通管 19 によって連結される高温ユニット 2 と中低温ユニット 3 を一体に収容する容器 13 とを備えている。

10 燃焼室 5 A は、典型的にはバーナー 4 を内部に有し、該バーナー 4 で燃料を燃焼させる。さらに典型的には、該バーナー 4 は燃焼室 5 A の中心軸に備えられている。

このように構成された燃料改質器においては、高温ユニット 2 では、改質部 7 の温度が、例えば起動時の室温程度の状態から定常運転時の運転温度まで昇温する。中低温ユニット 3 では変成部（21、26）の温度が、起動時の室温程度の状態から定常運転時の変成部温度まで昇温し、選択酸化部 36 の温度が、起動時の室温程度の状態から定常運転時の選択酸化部温度まで昇温する。このように定常状態での稼動温度によって、高温ユニット 2 と中低温ユニット 3 に区分して、連結流通管 19 によって改質ガスを改質→変成→選択酸化という処理の流れに沿って流通するようにしていると共に、容器 13 にて一体に収容しているので、構造が簡単で製造コストが安価になる。好ましくは、高温ユニット 2 と中低温ユニット 3 の軸線は共通とし、断面形状は円形若しくは長方形（正方形を含む）とすると、顧客の設置場所に合わせた形状の燃料改質器が提供される。特に、円形とするとガスの流れが一樣となり、製造に必要な材料も少なくて済む。長方形、特に正方形とすると、設置が容易になる。

25 好ましくは、本発明の燃料改質器において、さらに、高温ユニット 2 及び中低温ユニット 3 の外壁と容器 13 の内壁との間隙に形成された改質添加水流路 40 と、該改質添加水流路 40 の中低温ユニット 3 の高温ユニット 2 と連結される側とは反対側に設けられた改質添加水注入口 41 とを備える構成とするといよい。

このように構成すると、定常運転時には高温ユニット 2 及び中低温ユニット 3 の外壁を通じて、改質添加水流路 40 を流れる改質添加水と改質ガスとの熱交換が行

われ、熱効率が高まる。

好ましくは、さらに第4の目的を達成するために、本発明の燃料改質器において、さらに、高温ユニット2に改質原料を供給する改質原料供給路50、改質添加水流路40並びに改質原料供給路50を互いに連通する混合室44とを備える構成とすると、改質添加水流路40にて過熱蒸気状態となった改質添加水を用いて、混合室44内の改質原料に対して、改質部7での改質反応を円滑に行うための処理がなされる。即ち、改質原料が液体燃料の場合には燃料の気化が行われ、気体燃料の場合には燃料の予熱が行われる。

好ましくは、さらに第3及び第4の目的を達成するために、本発明の燃料改質器において、さらに、高温ユニット2に改質原料を供給する改質原料供給路50と、中低温ユニット3を経由せず、高温ユニット2に直接改質添加水を供給する第2改質添加水流路45と、改質添加水流路40、改質原料供給路50並びに第2改質添加水流路45を互いに連通する混合室44とを備える構成とするとよい。

このように構成された燃料改質器の起動時においては予熱用熱媒としての改質添加水を第2改質添加水流路45より供給し、燃焼ガスとの熱交換により混合室44にて、改質添加水の蒸気を発生させる。この発生した蒸気を改質添加水流路40に逆流させることにより、中低温ユニット3を予熱して、中低温ユニット3の予熱に窒素ガスのような熱媒を用いることなく予熱することで、起動時間を短縮させる。また、中低温ユニット3を改質ガス導入前に予熱しておくことで、改質ガス導入時に中低温ユニット3の変成触媒層や選択酸化触媒層における水の結露を防ぎ、よって触媒寿命を向上させることができる。

また、燃料改質器の定常運転時において、改質添加水の総流量を変えることなく、改質添加水流路40と第2改質添加水流路45の各水量の比率を調整させるだけで、各部の温度を安定的に制御できる。

第3の目的を達成する本発明の燃料改質器は、さらに、高温ユニット2と中低温ユニット3との連結部間隙に設けられたバツフル板18と、高温ユニット2と中低温ユニット3との対向面に設けられる熱交換部24であって、高温ユニット2から中低温ユニット3に送られる改質ガスと改質添加水との熱交換を行う熱交換部24とを備える構造とすると、熱交換部24において高温ユニット2及び中低温ユニッ

ト 3 の外壁を通じて、改質添加水流路 40 を流れる改質添加水と改質ガスとの熱交換が行われ、改質添加水を蒸発させて過熱すると共に、燃料改質器内部の温度分布が適切なものとなる。

第 2 及び第 3 の目的を達成する本発明の燃料改質器は、連結流通管 19 が、該連結流通管 19 の軸方向に伸縮する伸縮部材を有する構造とすると、起動時のような冷えた状態と定常運転時のように昇温した状態とで、高温ユニット 2、中低温ユニット 3 並びに容器 13 との間で生じる熱膨張による歪を連結流通管 19 の伸縮によって吸収でき、起動／運転を繰り返しても熱応力の影響が少なくて済む。伸縮部材には、ベローズのように波形断面を有するものと、ダイヤフラムのように曲げ変形が容易な部材とが含まれる。さらに、伸縮部材の表面積は直管に比較すると広い  
5 ため、管内を流れる改質ガスと管外を流れる改質添加水との熱交換が効率的に行える。

本発明の燃料改質器において、高温ユニット 2 は上側に配置され、中低温ユニット 3 は高温ユニット 2 の下側に配置されると、改質水添加流路が設けられている場合には、水から水蒸気への相変化と、水と水蒸気の比重の差と重力方向が一致して自然になる。また、本発明の燃料改質器において、高温ユニット 2 は下側に配置され、中低温ユニット 3 は高温ユニット 2 の上側に配置されると、例えば燃料改質器  
15 に対する水の供給や改質原料の供給に既設配管を利用する場合には、倒立取付けとすることで、燃料改質器の据付施工面で便利な場合もある。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、変成部は、高温ユニット 2 側に設けられると共に、筒状又は環状に第 1 の変成触媒を充填した第 1 変成部 21 と、選択酸化部 36 側に設けられると共に、筒状又は環状に第 2 の変成触媒を充填した第 2 変成部 26 とを有する構成とすると、変成部における温度分布が最適化されると共に、変成反応に伴う発熱の除熱が容易になる。また、定常運転時には、第 1 変成部 21 が第 2 変成部 26 に比較して高温になるため、この定常時の温度にて変成反応が効率良く進行するように、第 1 の変成触媒と第 2 の変成触媒の組成を適切  
25 に選択できる。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図 7 に示すように、さらに第 2 変成部 26 は、中低温ユニット 3 の外壁と同軸に設けられた内円筒体 29 と、中低温ユニット 3 の外壁と同軸であって、該内円筒体 29 の外周側に設けられた中円

筒体 30 とを備え、内円筒体 29 の内周面によって第 1 変成部 21 を通過した改質ガスのガス導入流路 31 を形成し、内円筒体 29 の外周面と中円筒体 30 の内周面によって第 2 変成部 26 の触媒充填層 25 を形成し、中円筒体 30 の外周面と中低温ユニット 3 の内周面によってガス導出流路 32 を形成する構成とするとよい。即ち、第 1 変成部 21 を通過した改質ガスはガス導入流路 31 を通過し、次に触媒充填層 25 を通過し、さらにガス導出流路 32 を通過して選択酸化部 36 へ導かれる。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図 7 に示すように、さらに第 2 変成部 26 は、ガス導入流路 31 と第 2 変成部 26 の触媒充填層 25 とを連通すると共に、内円筒体 29 の選択酸化部 36 側に設けられた第 1 の開口部 33 と、第 2 変成部 26 の触媒充填層 25 とガス導出流路 32 とを連通すると共に、中円筒体 30 の第 1 変成部 21 側に設けられた第 2 の開口部 28 と備える構成とするとよい。即ち、第 1 変成部 21 を通過した改質ガスは下向流でガス導入流路 31 を通過し、第 1 の開口部 33 で折り返して、上向流で触媒充填層 25 を通過する。触媒充填層 25 を出た改質ガスは、第 2 の開口部 28 にて折り返して、下向流でガス導出流路 32 を通過して選択酸化部 36 へ導かれる。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図 1 及び図 7 に示すように、変成部 (21、26) と選択酸化部 36 との間隙にバッフル板 38 を設け、該バッフル板 38 の中央開口部の内側に選択酸化用空気の導入口 58 を配置すると、変成部にて変成された改質ガスと選択酸化用空気とが適切に混合されて、選択酸化部 36 での選択酸化反応が効果的に進行する。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図 7 に示すように、選択酸化部 36 は、中心部近傍に変成部 (21、26) から送られる改質ガスが通過しないように構成された筒体状中空部 36B が設けている構成とすると、改質ガスの流れる量が多くなりがちな中心部近傍の流れが抑止されるので、選択酸化部 36 の周縁部に改質ガスが均一に流れ、選択酸化反応が均一に進行する。そこで、選択酸化部 36 で充填される選択酸化触媒の量が最適化されると共に、温度分布も最適化される。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図 8 に示すように、中低温ユニット 3 は、高温ユニット 2 側に設けられると共に、筒状又は環状に第 1 の変成触

媒を充填した第1変成部21と、筒状又は環状に第2の変成触媒を充填した第2変成部26Aとを有する変成部(21、26A)を備え、第2変成部26Aが選択酸化部36Aに対して同軸円筒状に位置する構成とすると、第2変成部26Aと選択酸化部36Aが同心円状に配置されて改質器全体がコンパクトになる。

- 5 好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図8に示すように、第2変成部26Aは、中低温ユニット3の外壁と同軸に設けられた内円筒体29Aと、中低温ユニット3の外壁と同軸であって、内円筒体29Aの外周側に設けられた中円筒体30Aとを有している。そして、第2変成部26Aの触媒充填層25Aは、内円筒体29Aの外周面と中円筒体30Aの内周面によって形成された空間に設けられ
- 10 ている。選択酸化部36Aの選択酸化触媒充填層35Aは、中円筒体30Aの外周面と中低温ユニット3の内周面によって形成された空間に設けられている。ガス導入流路31Aは、第1変成部21と第2変成部26Aとの対向部に形成されたもので、第1変成部21を通過した改質ガスを第2変成部26Aに流入させる。ガス導出流路32Aは、第2変成部26Aの底面側と、選択酸化部36Aの第1変成部2
- 15 1対向部とを連絡する管路70Aとで形成され、第2変成部26Aを通過した改質ガスを選択酸化部36Aに送る。

このように構成された装置においては、第1変成部21を通過した改質ガスはガス導入流路31Aを通過し、次に第2変成部26Aを通過し、さらにガス導出流路32Aを通過して選択酸化部36Aへ導かれる。また、選択酸化部36Aは第2変成部26Aを中心部として環状に位置しているので、改質ガスの流れる量が多くなり

20 りがちな改質器中心部近傍の流れが抑止され、選択酸化部36Aの周縁部に改質ガスが均一に流れ、選択酸化反応が均一に進行する。この結果、選択酸化部36Aに充填される選択酸化触媒の量が最適化されると共に、温度分布も最適化される。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図8に示すように、さらに、

25 第1変成部21と第2変成部26Aとの対向部に設けられたバッフル板27Aを有し、ガス導入流路31Aは、バッフル板27A、中円筒体30Aの内周面、並びに内円筒体29Aの外周面によって形成される構成とするとよい。好ましくは、バッフル板27Aは円環状とし、円環の中心部にガス分散板34Aを設けると、第2変成部26Aに改質ガスが均一に流れ、変成反応が均一に進行する。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、例えば図8に示すように、ガス導出流路32Aは、中円筒体30Aの底面39、内円筒体29の内周面、並びに内円筒体29Aの内周面と選択酸化部36Aとを連絡する管路70Aによって形成されると、コンパクトな形状の改質器に対して、ガス導出流路32Aが効果的に配置される。好ましくは、選択酸化用空気の導入口58が、内円筒体29の中円筒体30Aの底面39側に位置する第1開口部33Aの内側に配置されると、変成部(21、26A)にて変成された改質ガスと選択酸化用空気とが適切に混合されて、選択酸化部36Aでの選択酸化反応が効果的に進行する。

好ましくは、本発明の燃料改質器において、容器13の外周に真空断熱層60を備えると、改質器全体がコンパクトになると共に、高温ユニット2、中低温ユニット3、改質添加水流路40を流れる改質添加水からの熱損失が少ないので、改質器の熱効率が向上する。好ましくは、真空断熱層60を形成する壁面を反射率の高い材料、例えば銀メッキやアルミメッキにて形成すると、熱伝導に加えて熱ふく射も減少させることができる。

第3及び第4の目的を達成する本発明の燃料改質器は、例えば図1に示すように、燃料が燃焼する燃焼室5Aと、該燃焼室5Aの外周面側に設けられると共に、改質触媒を充填した改質部7を有する高温ユニット2と、高温ユニット2の改質部7を通過した改質ガスを変成する変成部(21、26)と、前記変成部で変成された改質ガスを選択酸化する選択酸化部36を有する中低温ユニット3と、改質添加水が中低温ユニット3にて熱交換可能に配置されると共に、高温ユニット2に対して前記改質添加水を供給する改質添加水流路40と、中低温ユニット3を経由せず、高温ユニット2に直接改質添加水を供給する第2改質添加水流路45と、高温ユニット2に改質原料を供給する改質原料供給路50と、改質添加水流路40、第2改質添加水流路45並びに改質原料供給路50を互いに連通する混合室44とを備えている。

このように構成された燃料改質器の起動時においては予熱用熱媒としての改質添加水を第2改質添加水流路45より供給し、燃焼ガスとの熱交換により混合室44にて、改質添加水の蒸気を発生させる。この発生した蒸気を改質添加水流路40に逆流させることにより、中低温ユニット3を予熱して、中低温ユニット3の予熱に



窒素ガスのような熱媒を用いることなく予熱することで、起動時間を短縮させる。  
また、中低温ユニット3を改質ガス導入前に予熱しておくことで、改質ガス導入時に中低温ユニット3の変成触媒層や選択酸化触媒層における水の結露を防ぎ、よって触媒寿命を向上させることができる。

- 5      また、燃料改質器の定常運転時において、改質添加水の総流量を変えることなく、改質添加水流路40と第2改質添加水流路45の各水量の比率を調整させるだけで、各部の温度を安定的に制御できる。

- この出願は、日本国で2002年2月5日に出願された特願2002-287  
10    94号及び日本国で2002年6月3日に出願された特願2002-161482号に基づいており、その内容は本出願の内容として、その一部を形成する。

- また、本発明は以下の詳細な説明によりさらに完全に理解できるであろう。本発明のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明により明らかとなろう。しかしながら、詳細な説明及び特定の実例は、本発明の望ましい実施の形態であり、説明の目的のため  
15    ためにのみ記載されているものである。この詳細な説明から、種々の変更、改変が、本発明の精神と範囲内で、当業者にとって明らかであるからである。

出願人は、記載された実施の形態のいずれをも公衆に献上する意図はなく、開示された改変、代替案のうち、特許請求の範囲内に文言上含まれないかもしれないもの、均等論下での発明の一部とする。

20

#### 図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の第1の実施の形態の基本構成を示す縦断面図である。  
図2は、図1の装置における起動時の運転手順を説明する流れ図である。  
図3は、図1の装置における起動時の予熱状態を説明する縦断面図である。  
25    図4は、図1の装置における改質原料の供給開始状態を説明する縦断面図である。  
図5は、図1の装置における第1改質添加水の供給開始状態を説明する縦断面図である。

図6は、本発明の第2の実施の形態を説明する構成ブロック図である。

図7は、本発明の第3の実施の形態を示す縦断面図である。

図8は、本発明の第4の実施の形態を示す縦断面図である。

## 5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明による改質器の概略構成を示す断面図を用いて本発明の実施の形態を説明する。

図1は、本発明による燃料改質器の第1の実施形態を示す縦断面図である。図において、改質器1は高温ユニットとしての改質器上部2と、中低温ユニットとしての改質器下部3を備えている。改質器上部2は、燃料を燃焼させるバーナー4と、バーナー4と同軸に配置された燃焼円筒体5と、改質触媒充填層6を収容した円環体状の改質部7を有している。バーナー4は、燃焼円筒体5のほぼ中心軸上に設けられている。改質触媒充填層6に用いる改質触媒は、改質反応を促進するものであれば何でもよく、例えば触媒の種類としてNi系改質触媒やRu系改質触媒などが用いられる。また、改質触媒の形状として粒状、円柱状、ハニカム状やモノリス状などが挙げられる。なお、バーナー4の詳細に関する図示は省略している。

燃焼室5Aは、燃焼円筒体5によって周壁が形成されている。燃焼円筒体5と改質部7との間隙には、燃焼ガス流路10とバッフル板11と出口12が設けられている。隔壁15は、燃焼ガス流路10と改質ガス流路16とを隔離するもので、耐熱性の高い金属材料等で形成されている。断熱材14は、燃焼室5Aと隔壁15の間に設けられるもので、改質部7を出た改質ガスと燃焼ガスとの間の熱伝達を抑制する。バッフル板11は、燃焼ガス流路10での燃焼ガスの流れ分布を均一化させるもので、その構造は円環状で、多数の孔が形成されている。

改質器下部3は、第1変成触媒充填層20を収容した円筒体状第1変成部21と、第2変成触媒充填層25を収容した円筒体状第2変成部26と、選択酸化触媒充填層35を収容した円筒体状選択酸化部36とを備えている。第1変成触媒充填層20に用いる第1変成触媒として、例えばFe-Cr系の高温変成触媒やPt系の中高温変成触媒などがある。第2変成触媒充填層25に用いる第2変成触媒として、例えばCu-Zn系低温変成触媒やPt系低温変成触媒などがある。第1変成触媒

充填層 20 と第 2 変成触媒充填層 25 に用いられる触媒の形状としては、粒状、円柱状、ハニカム状やモノリス状などが挙げられる。

選択酸化触媒充填層 35 に用いる選択酸化触媒は、CO に対する選択酸化性が高いものであれば何でもよく、例えば Pt 系選択酸化触媒、Ru 系選択酸化触媒や Pt-Ru 系選択酸化触媒などがある。選択酸化触媒充填層 35 に用いられる触媒の形状として粒状、円柱状、ハニカム状やモノリス状などが挙げられる。

連結流通管 19 は、改質器上部 2 の底面 17 と改質器下部 3 の上面 23 を連結するもので、例えば連結流通管 19 の軸方向に伸縮するコルゲート形伸縮管を用いる。ここで、改質器上部 2 は円筒状の筒体にて周縁が囲われており、底面 17 は改質器上部 2 に対してバケツ状の底板状に設けられると共に、中央部には連結流通管 19 に通じる開口部を有している。改質器下部 3 は円筒状の筒体にて周縁が囲われており、上面 23 は改質器下部 3 に対して蓋状に設けられると共に、中央部には連結流通管 19 に通じる開口部を有している。底面 43 は改質器下部 3 に対してバケツ状の底板状に設けられると共に、中央部には改質ガス導出管 55 に通じる開口部を有している。

連結流通管 19 にコルゲート形伸縮管を用いる場合には、伸縮管の軸方向の変形によって改質器上部 2 と改質器下部 3 の熱伸縮を吸収可能なので、底面 17 と上面 23 には剛性の高い材料を用いても良い。また連結流通管 19 の底面 17 と上面 23 に対する取付け位置は中央部に限らず、周縁部でもよく、また複数の連結流通管 19 を底面 17 と上面 23 に設けても良い。連結流通管 19 の管路部分に直管を用いる場合には、底面 17 と上面 23 の曲げ変形によって改質器上部 2 と改質器下部 3 の熱伸縮を吸収可能するために、連結流通管 19 の底面 17 と上面 23 に対する取付け位置は中央部とすると共に、底面 17 と上面 23 には改質器上部 2、改質器下部 3 の他の部分と同材質の鋼板を用いても良い。なお、底面 17 と上面 23 には、コルゲート成形を施せば、さらに曲げ変形が容易になり好ましい。このようにすると、連結流通管 19 として伸縮性を有しない通常のパイプを用いることもできる。

容器 13 は、連結流通管 19 によって連結された改質器上部 2 と改質器下部 3 を一体に収容する円筒体で、底面には第 1 改質添加水注入口 41 と改質ガス導出管 55 が設けられている。容器 13 は、円筒状の改質器上部 2 と改質器下部 3 に対して

同軸に設けられる。断熱層 60 は、容器 13 の外周及び改質器上部 2 の上面に設けられるもので、用いる断熱層としては、例えば真空断熱層が好適である。ガス分散板 22 は、改質下部上面 23 と第 1 変成触媒充填層 20 の間隙に形成された空間に設けられるもので、連結流通管 19 から流れてくる改質ガスが均一に第 1 変成触媒  
5 充填層 20 に流れるように多孔板が用いられる。ガス分散板 37 は、第 2 変成触媒充填層 25 の底面と選択酸化触媒充填層 35 の間隙に形成された空間であって、円環状バッフル板 38 の下方に設けられるもので、円環状バッフル板 38 の中央開口部から流れてくる変成ガスが均一に選択酸化触媒充填層 35 に流れるように多孔板が用いられる。

- 10 第 1 改質添加水流路 40 は、改質器上部 2 の外壁及び改質器下部 3 の外壁と、容器 13 の内壁との間隙に形成されるもので、ここでは改質器上部 2 と改質器下部 3 が容器 13 と同軸に設けられた円筒であるため、断面円環状空間となっている。また、第 1 改質添加水流路 40 は、パイプにて改質器上部 2 と改質器下部 3 を貫通すると共に、熱交換できる管材料にて形成されていてもよい。第 1 改質添加水注入口  
15 41 は、第 1 改質添加水流路 40 の改質器下部 3 側の下端に設けられている。第 1 改質添加水注入流路 66 は、流量調整弁 64 と第 1 改質添加水注入口 41 を経由して、第 1 改質添加水流路 40 に改質添加水を供給する管路である。ドレン電磁弁 63 は、起動時に開とされて第 1 改質添加水流路 40 を改質添加水又は水蒸気が逆流することを可能とし、定常運転時には閉されて、第 1 改質添加水流路 40 に供給された改質添加水が外部に洩れないようにする。

- 混合室 44 は、改質器上部 2 の上端に設けられるもので、第 1 改質添加水流路 40、第 2 改質添加水流路 45、改質原料流路 50 並びに改質部入口ガス流路 8 が連通しており、定常運転時には改質添加水と改質原料が供給されて、改質添加水と改質原料の混合されたガスを改質部 7 に送る。第 2 改質添加水流路 45 は、混合室 4  
25 4 の上方に該混合室 44 と連通されるように設けられているもので、例えば円環状をしている。第 2 改質添加水流路 45 には、分散板 46 と注入口 47 が設けられ、第 2 改質添加水注入流路 67 に設けられた流量調整弁 65 を介して改質添加水が供給される。改質原料供給路としての改質原料流路 50 は、第 2 改質添加水流路 45 の下方であって、混合室 44 に連通されるように設けられている円環状の流路であ

る。改質原料流路 50 は、分散板 51 と注入口 52 が設けられる管路である。

円環状バッフル板 18 は、改質器上部底面 17 と改質下部上面 23 との間隙にが設けられている。バッフル板 18 は、第 1 改質添加水流路 40 の流れを邪魔して、連結流通管 19 側に改質添加水の流れを導くことで、改質添加水の改質器上部底面 5 17 と改質下部上面 23 との熱交換を効率良くさせている。熱交換部 24 は、改質器上部底面 17、改質下部上面 23、バッフル板 18 並びに連結流通管 19 によって形成される円環状の空間で、改質ガスと第 1 改質添加水との熱交換が行われる。

改質ガス導出管 55 及び選択酸化用空気導入管 57 は、改質器下部 3 の底面 43 に二重管状に設けられている。選択酸化用空気導入口 58 は、選択酸化用空気導入管 57 の第 2 変成触媒充填層 25 と選択酸化触媒充填層 35 との間隙側に設けられた開口部で、円環状バッフル板 38 の中央開口部の内側に設置される。電磁弁 62 は、改質ガス導出管 55 の改質ガス出口に設けられたもので、起動時には閉にされると共に、定常運転時には開にされる。

次に、本発明の燃料改質器の運転方法について説明する。図 2 は図 1 の装置における起動時の運転手順を説明する流れ図である。図 3 は図 1 の装置における起動時の予熱状態、図 4 は改質原料の供給開始状態、図 5 は第 1 改質添加水の供給開始状態を説明する縦断面図である。なお、図 3 乃至図 5 において、弁 62、63、64、65 が閉じているときは黒塗りとし、開いているときは白抜きとしている。

まず起動時における運転方法を説明すると、燃烧空気をバーナー 4 に送りバーナー 4 と燃烧円筒体 5 と燃烧ガス流路 10 をプレパージして、点火装置を作動すると同時にバーナー燃料の供給を開始し、バーナー着火を行う (S100)。バーナー着火が確認されたら、第 2 改質添加水注入口 47 より起動時熱媒としての第 2 改質添加水を注入し始める (図 3 参照)。着火後高温の燃烧ガスが、燃烧円筒体 5 の底部で折り返し、燃烧ガス流路 10 を通過しながら改質触媒充填層 6 を予熱すると共に、第 2 改質添加水流路 45 と混合室 44 を流過する起動時熱媒としての第 2 改質添加水を蒸発し過熱する。起動時には改質ガス出口の電磁弁 62 を閉に、第 1 改質添加水流路のドレン電磁弁 63 を開にしているので、発生した過熱蒸気が第 1 改質添加水流路 40 を逆流し、改質器下部 3 を予熱する (S102)。このように改質器下部 3 を改質ガス導入前に導入改質ガスの露点以上に予熱しておくことで改質ガ

ス導入時触媒層における水の凝縮を防ぎ、よって触媒寿命を向上させることができる。そして、改質触媒充填層 6 の入口温度が所定温度に到達したか判断し（S 1 0 4）、所定温度に到達するまで改質器下部 3 の予熱を継続する。この改質触媒充填層 6 の入口温度に対する所定温度は、改質する燃料の種類によって異なるが、例えば 4 5 0 ~ 5 5 0 °C の範囲が好ましい。

改質触媒充填層 6 の入口温度が所定温度に到達したら、改質ガス出口電磁弁 6 2 を開に、第 1 改質添加水流路のドレン電磁弁 6 3 を閉に切り替える（S 1 0 6）。そして、燃料注入口 5 2 と選択酸化用空気導入口 5 8 より定格負荷時の 3 0 ~ 5 0 % 程度の改質原料としての燃料及び選択酸化用空気をそれぞれ供給し、燃料の改質を開始する（S 1 0 8；図 4 参照）。

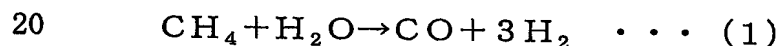
燃料の改質が始まると、後述のように変成反応及び選択酸化反応が発熱反応なので、第 1 変成触媒充填層 2 0 と第 2 変成触媒充填層 2 5 と選択酸化触媒充填層 3 5 とが自らの反応発熱によって昇温する。そして、定常運転に移行するために律速となる触媒層の温度、例えば図 1 の装置においては、昇温に最も時間がかかる触媒層としての第 2 変成触媒充填層 2 5 の入口温度が所定温度に到達したか判断する（S 1 1 0）。第 2 変成触媒充填層 2 5 の入口温度が所定温度に到達まで、第 2 改質添加水による燃料の改質を継続する。第 2 変成触媒充填層 2 5 の入口温度に対する所定温度は、例えば第 2 変成触媒として Cu - Zn 系低温変成触媒を用いる場合には、1 8 0 ~ 2 2 0 °C の範囲が好ましい。

第 2 変成触媒充填層 2 5 の入口温度が所定温度に到達したら、第 1 改質添加水注入口 4 1 より第 1 改質添加水の注入を開始する（S 1 1 2）と共に、燃料及び選択酸化用空気の導入量を定格流量まで徐々に増加させて、起動状態を終了して定常状態に移行する（図 5 参照）。また、改質ガス導出管 5 5 の出口より排出された改質ガスをバーナー 4 に導き、バーナー燃料として利用することができる。本発明の燃料改質器の起動時の運転として、燃料改質器の各触媒充填層を予熱する工程を設けることにより、起動時間を短縮し起動性を改善することができる。また、本発明によれば改質器の予熱に改質添加水を熱媒として用い、従来品のように窒素等の熱媒を用いる必要がないため、燃料改質器を各所に分散配置する場合の熱媒確保が容易になる。

次に、本実施の形態における燃料改質器の定常運転時における運転状態を説明する。ここでは、第1改質添加水、第2改質添加水並びに改質原料が改質器上部2や改質器下部3の各部で、どのような条件で処理されて行くかを、図1と図5を参照して説明する。第1改質添加水注入口41より注入される第1改質添加水は、改質器下部3の内部を流れる改質ガスと対向流で第1改質添加水流路40を流過する。第1改質添加水流路40を流れる第1改質添加水は、選択酸化部36、第2変成部26及び第1変成部21を冷却すると同時に蒸発し、熱交換部24にて改質部7を出た高温の改質ガスによって過熱され、混合室44に導かれる。燃料注入口52より注入される改質原料は、灯油など液体燃料の場合には混合室44にて第1改質添加水の過熱蒸気によって気化され、都市ガスなど気体燃料の場合には予熱される。ここで、混合室44に入る第1改質添加水過熱蒸気の温度は、例えば400～600℃の範囲にすることができるので、過熱蒸気は燃料の気化又は予熱の熱源として十分に高い能力を有する。

一方、第2改質添加水注入口47より注入される第2改質添加水は、第2改質添加水流路45を流過しながら燃焼ガスによって加熱されて蒸発し、混合室44にて第2改質添加水及び改質原料の混合ガスと合流し、改質部入口ガス流路8を経て改質触媒充填層6に導かれる。

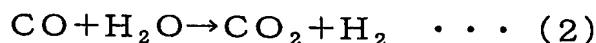
改質触媒充填層6において主に燃料の水蒸気改質反応が行われる。例えば改質原料がメタンの場合、次式による水蒸気改質反応が行われる。



炭化水素の水蒸気改質反応は吸熱反応なので、反応温度が高いほど炭化水素の改質率が高く反応速度も速い。しかし、温度をあまり高くすると改質器材料の耐熱仕様に対する要求が厳しくなり、また、改質器の放散熱増大などで熱効率が下がる傾向がある。そこで、改質触媒充填層6の温度分布をガスの流れ方向にて例えば550～800℃にし、改質原料の種類によって最適の温度分布をさらに限定することができる。また、反応にかかわる水蒸気の添加量が多い程改質率が高くなるが、水蒸気を発生するための熱量の増加で熱効率が低下するので、S/Cとして例えば2.2～3.5の範囲が好適である。なお、改質触媒充填層6への改質反応熱の供給は、燃焼室5Aでのバーナー燃料の燃焼熱を熱源として、燃焼円筒体5からの熱

輻射と、燃焼ガス流路10を流過する燃焼ガスからの熱伝達とによって行われる。

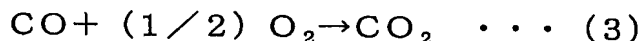
改質部7を出た改質ガスが熱交換部24にて減温された後、第1変成部21並びに第2変成部26に導かれ、下式の変成反応が行われる。



- 5      この変成反応は発熱反応なので、反応温度を低くすれば、有利な点として変成後の改質ガスのCO濃度が低くなる点があり、不利な点として反応速度が遅くなる点がある。

- そこで、本実施形態では比較的反応温度の高い第1変成部21と、反応温度の低い第2変成部26とを設け、第1変成部21にて反応速度を早くし、第2変成部26にて改質ガスのCO濃度を低くすることで、総合的な変成反応の効率を高めている。第1変成触媒充填層20の温度分布は、例えばガスの流れ方向にて500～280℃、好ましくは450～300℃にし、第2変成触媒充填層25の温度分布は、例えばガスの流れ方向にて280～170℃、好ましくは250～190℃にするのがよい。各部における改質ガスのCO濃度は、第1変成触媒充填層20の入口で10%程度、第2変成触媒充填層25の入口で3～5%程度、第2変成触媒充填層の出口で0.3～1%程度である。このように各変成触媒充填層の温度分布を最適化して変成後改質ガス中の残留CO濃度を低くすると同時に、変成触媒全体の充填量を少なくし、改質器のコンパクト化と低コスト化を図ることができる。

- 15      第2変成部26を出た改質ガスは選択酸化部36に導かれ、選択酸化用空気導入口58より導入された選択酸化用空気との間で下式のCO選択酸化反応が行われる。



選択酸化用空気中の酸素は、反応式(3)により改質ガス中のCOを酸化して除去する他に、改質ガス中の水素をも酸化し消費するので、改質器の水素製造効率、即ち熱効率を高くする上で酸素と水素との酸化反応を抑制することが重要である。

- 25      本実施形態では、第2変成部26と選択酸化部36との空隙に円環状バッフル板38を設け、バッフル板38の中央開口部に選択酸化用空気導入口58を配置することで改質ガスと選択酸化用空気とを均一混合させている。また、選択酸化触媒充填層35の温度分布は、例えばガスの流れ方向にて200～100℃、好ましくは150～110℃にしている。選択酸化用空気の導入量は、選択酸化後改質ガ



5 スの残留CO濃度が例えば100ppm以下、好ましくは10ppm以下となるように決定すればよい。改質器の水素製造効率を高めるには、選択酸化用空気中の酸素と選択酸化部36に導入される改質ガス中のCOとのモル比( $O_2/CO$ )として、例えば1.2~3.0の範囲が望ましく、1.2~1.8の範囲がより望ましい。

このように選択酸化触媒充填層35の温度分布を最適化することと、改質ガスと選択酸化用空気との混合をよくすることにより、選択酸化後改質ガスのCO残留濃度を低減すると共に、水素の消費を抑制して改質器の熱効率を改善することができる。

10 なお、第1の実施形態では上述のように選択酸化部36を1段としているが、選択酸化部36を2段にして、例えば図1に示す選択酸化部36の下方に第2の選択酸化部を設けてもよく、また、改質器7の下流に第2の選択酸化器を設けることもできる。

15 また、選択酸化部36を出た選択酸化後改質ガスは改質ガス導出管55の出口より得られるが、得られた改質ガスを燃料電池に供して発電することができる(燃料電池の詳細に関する図示は省略している)。一般に、炭化水素の改質ガスを燃料とする燃料電池発電の場合、改質ガス中の水素の70~80%が消費され、残りの水素がアノードオフガスとして排出される。第1の実施形態によれば、燃料電池のアノードオフガスをバーナー燃料として用いることができる。

20 また、上記実施の形態においては、バーナー4において、定常運転時のバーナー燃料をアノードオフガスだけでまかなうアノードオフガス専焼方式か、又はアノードオフガスとあわせ補助燃料として改質原料を供給する混焼方式を用いる構成としてもよい。バーナー4による燃焼で発生した燃焼ガスは下向流で燃焼円筒体5を流過し、燃焼円筒体5の下方にて折り返して、上向流で燃焼ガス流路10を流過し、  
25 バッフル板11を経て燃焼ガス排出口12より排出される。

図6は本発明の第2の実施の形態を説明する構成ブロック図である。ここでは、図1に示す燃料改質器の定常状態での運転に適するように、第1改質添加水流量制御部70と第2改質添加水流量制御部72が設けられている。第1改質添加水流量制御部70は、入力計器として改質器上部2や改質器下部3の各部の温度を測定す

る熱電対のような温度計T 1～T 5と、第1改質添加水流路4 0を流れる第1改質添加水の流量を測定する第1流量計F 1を有すると共に、流量調整弁6 4に対して弁開度信号を送っている。改質器上部2には、混合室4 4近傍での第1改質添加水の温度を測定する第1温度計T 1や改質部7の温度を測定する第2温度計T 2が設けられている。改質器下部3には、第1変成部2 1の温度を測定する第3温度計T 3、第2変成部2 6の温度を測定する第4温度計T 4、並びに選択酸化部3 6の温度を測定する第5温度計T 5が設けられている。

第2改質添加水流量制御部7 2は、入力計器として第1改質添加水流路4 0を流れる第1改質添加水の流量を測定する第1流量計F 1、第2改質添加水流路4 5を流れる第2改質添加水の流量を測定する第2流量計F 2、改質原料流路5 0を流れる改質原料の流量を測定する第3流量計F 3を有すると共に、流量調整弁6 5に対して弁開度信号を送っている。

第1改質添加水流量制御部7 0は、改質器上部2や改質器下部3の各部の温度を、第1温度計T 1～第5温度計T 5により測定し、各部に予め設定された設定温度よりも低下したときは、流量調整弁6 4の弁を閉じて第1改質添加水流量を減少させる。すると、例えば第1変成部2 1等の各部の温度が昇温して、第1改質添加水流量制御部7 0によるフィードバック制御にて設定温度に維持される。第2改質添加水流量制御部7 2は、例えば第3流量計F 3の流量信号と改質原料の組成より、改質する改質原料中の炭素量を演算し、次に演算された炭素量に対して一定の比率をもつ改質添加水量を演算する（以下、改質添加水と改質原料中炭素とのモル比率を、「S/C」(Steam/Carbon)にて表す）。そして、第2改質添加水流量制御部7 2は、演算された改質添加水量から第1流量計F 1にて計測された第1改質添加水の水量を控除して、第2改質添加水として供給すべき水量を演算し、流量調整弁6 5に対して弁開度信号を送って、第2流量計F 2で測定する第2改質添加水の流量が演算された供給水量になるように制御する。

本実施の形態によれば、第2改質添加水流量制御部7 2を設けているので、改質器の定常運転時において、改質添加水の総流量、即ちS/Cを変えることなく第1改質添加水と第2改質添加水との流量比率を調整することができる。そこで、第1改質添加水流量制御部7 0により各部の温度を安定的に制御することができる。例

例えば、第1変成部21の温度分布が何らかの原因で高温側にシフトした場合に、第1改質添加水流量制御部70と第2改質添加水流量制御部72を連携させて、第1改質添加水注入流路66上の流量調整弁64と第2改質添加水注入流路67上の流量調整弁65を操作して第2改質添加水の流量を適宜減らすと同時に、第1改質添加水の流量を増やすことにより、第1変成部21の温度分布を適正の温度分布に戻すことができる。かくして各運転負荷における最適のS/Cを常に保持することで改質の熱効率を改善することができる。

次に、本発明による燃料改質器の第3の実施形態を説明する。図7は、第3の実施形態による燃料改質器の縦断面図である。なお、図7において、前記図1と同一又は対応する部材又は要素は、同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

図において、内円筒体29と中円筒体30は、第2変成部26の改質器下部3の外壁と同軸に設けられたもので、内円筒体29が中心側、中円筒体30が周縁側に設けられている。ガス導入流路31は、内円筒体29の中心側に形成される空間であって、内円筒体29の第1変成部21側の端部には円環状バッフル板27の開口部が接続されている。第2変成触媒充填層25は、内円筒体29の周縁側と中円筒体30の中心側の間に形成された空間で、第2変成触媒が充填されている。ガス導出流路32は、中円筒体30の周縁側と改質器下部3の外壁、並びに第1変成部21と第2変成部26との間隙に設置された円環状バッフル板27と第2変成部の底面39によって形成された空間である。ガス導入流路31と第2変成触媒充填層25とは、内円筒体29の第1の開口部としての下端開口部33によって連通されている。第2変成触媒充填層25とガス導出流路32とは、中円筒体30の第2の開口部としての上端開口部28によって連通されている。

このように構成された第2変成部26においては、第1変成部21を出た改質ガスは下向流でガス導入流路31を通過して、内円筒体29の下端開口部33にて折り返し、上向流で第2変成触媒充填層25を通過し、そして、第2変成触媒充填層25を出た改質ガスは中円筒体30の上端開口部28にて折り返し、下向流でガス導出流路32を通過し、選択酸化部36へ導かれるようになっている。選択酸化部36には、選択酸化部36の中心部に改質ガスが通過できない円筒体状中空部36Bが設けてある。円筒体状中空部36Bを設けると、選択酸化部36の触媒充填量

及び温度分布が最適化される。かくして本実施形態にかかる燃料改質器の変成部及び選択酸化部における温度分布を最適化し、改質器の性能をさらに向上させることができる。

5      なお、本実施形態にかかる燃料改質器の運転方法については、前述した第1実施形態と同じなので、説明を省略する。

次に、本発明による燃料改質器の第4の実施形態を説明する。図8は、第4の実施形態による燃料改質器の縦断面図である。なお、図8において、前記図1と同一又は対応する部材又は要素は、同一の符号を付し、重複する説明を省略する。図において、中低温ユニット3には、筒状に第1の変成触媒を充填した第1変成部21  
10      と、環状に第2の変成触媒を充填した第2変成部26Aと、第2変成部26Aの外周に沿って同軸円筒状に位置する選択酸化部36Aが設けられている。

第2変成部26Aには、中低温ユニット3の外壁と同軸に設けられた内円筒体29Aと、中低温ユニット3の外壁と同軸であって、内円筒体29Aの外周側に設けられた中円筒体30Aとが設けられている。第2変成部26Aの触媒充填層25A  
15      は、第2変成触媒が収容される円環状の空間で、内円筒体29Aの外周面と中円筒体30Aの内周面によって形成されている。円環状バッフル板27Aは、第1変成部21と第2変成部26Aとの間隙に設置されるもので、円環の中心部にガス分散板34Aが設けられている。

ガス導入流路31Aは、円環状バッフル板27A、選択酸化部36Aの内側に位置する中円筒体30Aの第1変成部21側の内周面、並びに内円筒体29の第1変成部21側の外周面によって形成された空間で、第1変成部21を通過した改質ガスを第2変成部26Aに導入する流路である。ガス導出流路32Aは、中円筒体30Aの底面43側の内周面、第2変成部26Aの底面39、内円筒体29Aの内周面、並びに選択酸化部36Aの第1変成部21対向部とを連絡する管路70Aによって形成された空間で、第2変成部26Aを通過した改質ガスを選択酸化部36A  
20      に導入する流路である。管路70Aは、内円筒体29Aの一端と接続され、中円筒体30Aを貫通する円形断面や矩形断面の筒体で、ガス導入流路31Aの流れを阻害しない程度の管径となっている。管路70Aは、ガス導入流路71A側に設けられた第2の開口部28Aを有している。第1の開口部33Aは、中円筒体30Aの  
25

底面 39 側に位置する内円筒体 29 の一端に設けられている。選択酸化用空気の導入口 58 は、第 1 の開口部 33 A の近傍に配置されており、好ましくは第 1 の開口部 33 A の内側に若干挿入された態様で配置されているとよい。選択酸化用空気の導入口 58 が第 1 の開口部 33 A の近傍に設置されているので、第 2 変成部 26 A  
5 にて変成された改質ガスと選択酸化用空気とが適切に混合されて、選択酸化部 36 A での選択酸化反応が効果的に進行する。

選択酸化部 36 A は、中低温ユニット 3 の内周面と中円筒体 30 A の外周面によって形成された選択酸化触媒充填層 35 A を有しており、更にガス導入流路 71 A とガス導出流路 72 A が設けられている。ガス導入流路 71 A は、中低温ユニット  
10 3 の内周面、中円筒体 30 の外周面、円環状バッフル板 27 A によって形成される空間で、第 2 変成部 26 A を通過した改質ガスを選択酸化触媒充填層 35 A に導く。ガス分散板 37 A は、ガスの流れを均質化するもので、ガス導入流路 71 A に設けられている。ガス導出流路 72 A は、中低温ユニット 3 の内周面、中円筒体 30 A の外周面、第 2 変成部 26 A の底面 39、中低温ユニット 3 の底面 43、並びに改質ガス導出管 55 の内周面によって形成される空間で、選択酸化触媒充填層 35 A  
15 を通過した改質ガスを改質ガス導出管 55 に導く構成となっている。

このように構成された第 2 変成部 26 A においては、第 1 変成部 21 を通過した改質ガスは、下向流でガス導入流路 31 A とガス分散板 34 A を通過し、次に触媒充填層 25 A を通過する。そして、第 2 変成触媒充填層 25 A を通過した改質ガス  
20 は、第 1 の開口部 33 A で折り返して、上向流でガス導出流路 32 A を通過し、第 2 の開口部 28 A を通過して、ガス導入流路 71 A を経由して選択酸化部 36 A へ導かれる。即ち、第 2 変成部 26 A を通過した改質ガスは、ガス導入流路 71 A とガス分散板 37 A を通過し、次に選択酸化触媒充填層 35 A を下向流で通過し、さらにガス導出流路 72 A を通過して系外へ導かれる。

25 このように第 2 変成部 26 A と選択酸化部 36 A を同心円状に構成すると、改質ガスの流れる量が多くなりがちな中心部に第 2 変成部 26 A が位置しているので、第 2 変成部 26 A の外周縁部に位置する選択酸化部 36 A に対して改質ガスが均一に流れ、選択酸化反応が均一に進行する。そこで、選択酸化部 36 A に充填される選択酸化触媒の量が最適化されると共に、温度分布も最適化される。

なお、上記第 1 乃至第 4 実施の形態においては、高温ユニットとしての改質器上部 2 が上側に配置され、中低温ユニットとしての改質器下部 3 が下側に配置される燃料改質器を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、燃料改質器を上下反転させて用いることもできる。

- 5      また、上記第 1 乃至第 4 実施の形態においては、改質器上部 2 と改質器下部 3 との連結部間隙に円環状バッフル板 1 8 を設け、改質器上部 2 の底面、改質器下部 3 の上面、並びに連結流通管 1 9 によって改質ガスと改質添加水との熱交換部 2 4 を形成する場合を示しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、要するに  
10      第 1 改質添加水を蒸発し過熱すると共に、各部の最適温度分布を達成することができればよい。

- 例えば、第 1 変成部 2 1 の底面と第 2 変成部 2 6 の上面とを連結流通管によって連結し、該連結部の間隙に円環状バッフル板を設ける構成とし、第 1 変成部 2 1 の底面、第 2 変成部 2 6 の上面、並びに連結流通管によって改質ガスと第 1 改質添加水との熱交換を行う第 2 の熱交換部を設けてもよい。さらに、第 2 変成部 2 6 の底面と選択酸化部 3 6 の上面とを連結流通管によって連結し、該連結部の間隙に円環状バッフル板を設ける構成とし、第 2 変成部 2 6 の底面、選択酸化部 3 6 の上面、並びに連結流通管によって改質ガスと第 1 改質添加水との熱交換を行う第 3 の熱交換部を設けることもできる。また、第 3 熱交換部を設ける場合には、第 2 変成部 2 6 の底面と選択酸化部 3 6 の上面とを連結した連結流通管の内側に、選択酸化用空  
15      気の導入口を設置することもできる。  
20

#### 産業上の利用可能性

- 本発明の燃料改質器によれば、燃料が燃焼する燃焼室と、該燃焼室の外周面側に設けられると共に、環状に改質触媒を充填した改質部を有する高温ユニットと、前  
25      記高温ユニットと連結される側に設けられると共に、筒状又は環状に変成触媒を充填した変成部と、前記高温ユニットと連結される側とは反対側に設けられると共に、筒状又は環状に選択酸化触媒を充填した選択酸化部を有する中低温ユニットを有する構造としているので、高温と低温の二つのユニットに大きく 2 分割されて組成されており、一体型の燃料改質器の構造を単純化し、製造コストの低下と熱効率の向

上を図ることができる。

また、本発明の燃料改質器によれば、高温ユニットの改質部を通過した改質ガスを、中低温ユニットの変成部側に供給する連結流通管と、当該連結流通管によって連結される前記高温ユニットと前記中低温ユニットを一体に収容する容器とを備えているので、熱応力の発生を著しく軽減し、燃料改質器の耐久性を向上させることができる。

また、本発明の燃料改質器によれば、さらに高温ユニット及び中低温ユニットの外壁と容器の内壁との間隙に形成された改質添加水流路と、高温ユニットに改質原料を供給する改質原料供給路と、改質添加水流路と改質原料供給路を互いに連通する混合室を設ける構成とすると、改質添加水流路と高温ユニット及び中低温ユニットとの熱交換によって改質添加水を改質ガスの顕熱で蒸発、過熱し、発生した改質添加水の高温過熱蒸気を用いて混合室にて気体燃料の場合燃料を予熱し、液体燃料の場合燃料を気化することができる。かくして本発明の燃料改質器を都市ガス、LPGや嫌気性消化ガス等の気体燃料にも、灯油やナフサ等の液体燃料にも適用することができる。

また、本発明の燃料改質器によれば、さらに高温ユニットに改質原料を供給する改質原料供給路と、中低温ユニットを経由せず、前記高温ユニットに直接改質添加水を供給する第2改質添加水流路と、改質添加水流路、前記改質原料供給路並びに前記第2改質添加水流路を互いに連通する混合室を設ける構成とすると、起動時間を大幅に短縮すると共に各反応部の温度制御を容易にすることができる。

また、本発明の燃料改質器によれば、前記中低温ユニットは、前記高温ユニット側に設けられると共に、筒状又は環状に第1の変成触媒を充填した第1変成部と、筒状又は環状に第2の変成触媒を充填した第2変成部とを有する変成部を備え、前記第2変成部が前記選択酸化部に対して同軸円筒状に位置する構成とすると、第2変成部と選択酸化部が同心円状に配置されて改質器全体がコンパクトになる。

## 請求の範囲

1. 燃料が燃焼する燃焼室と、該燃焼室の外周面側に設けられると共に、環状に改質触媒を充填した改質部を有する高温ユニットと；

- 5 前記高温ユニットと連結される側に設けられると共に、筒状又は環状に変成触媒を充填した変成部と、前記高温ユニットと連結される側とは反対側に設けられると共に、筒状又は環状に選択酸化触媒を充填した選択酸化部を有する中低温ユニットと；

- 10 前記高温ユニットの改質部を通過した改質ガスを、前記中低温ユニットの変成部側に供給する連結流通管と；

当該連結流通管によって連結される前記高温ユニットと前記中低温ユニットを一体に収容する容器とを備える；

燃料改質器。

- 15 2. さらに、前記高温ユニット及び前記中低温ユニットの外壁と前記容器の内壁との間隙に形成された改質添加水流路と；

該改質水添加流路の前記中低温ユニットの前記高温ユニットと連結される側とは反対側に設けられた改質添加水注入口とを備える；

請求項 1 に記載の燃料改質器。

- 20 3. さらに、前記高温ユニットに改質原料を供給する改質原料供給路と；  
前記改質添加水流路と前記改質原料供給路を互いに連通する混合室とを備える；

請求項 2 に記載の燃料改質器。

4. さらに、前記高温ユニットに改質原料を供給する改質原料供給路と；

前記中低温ユニットを経由せず、前記高温ユニットに直接改質添加水を供給する第 2 改質添加水流路と；

- 25 前記改質添加水流路、前記改質原料供給路並びに前記第 2 改質添加水流路を互いに連通する混合室とを備える；

請求項 2 に記載の燃料改質器。

5. 前記高温ユニットと前記中低温ユニットとの連結部間隙に設けられたパッフ



ル板と；

前記高温ユニットと前記中低温ユニットとの対向面に設けられる熱交換部であって、前記高温ユニットから前記中低温ユニットに送られる改質ガスと前記改質添加水との熱交換を行う前記熱交換部とを備える；

5 請求項 2 乃至請求項 4 の何れか 1 項に記載の燃料改質器。

6. 前記連結流通管は、該連結流通管の軸方向に伸縮する伸縮部材を有する、請求項 1 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載の燃料改質器。

7. 前記変成部は、前記高温ユニット側に設けられると共に、筒状又は環状に第 1 の変成触媒を充填した第 1 変成部と、前記選択酸化部側に設けられると共に、筒状又は環状に第 2 の変成触媒を充填した第 2 変成部とを有する、請求項 1 乃至請求  
10 項 6 の何れか 1 項に記載の燃料改質器。

8. さらに、前記第 2 変成部は；

前記中低温ユニットの外壁と同軸に設けられた内円筒体と；

前記中低温ユニットの外壁と同軸であって、該内円筒体の外周側に設けられた中  
15 円筒体とを有し；

前記内円筒体の内周面によって前記第 1 変成部を通過した改質ガスのガス導入流路を形成し；

前記内円筒体の外周面と前記中円筒体の内周面によって第 2 変成部の触媒充填層を形成し；

20 前記中円筒体の外周面と前記中低温ユニットの内周面によってガス導出流路を形成する；

請求項 7 に記載の燃料改質器。

9. さらに、前記第 2 変成部は；

前記ガス導入流路と前記第 2 変成部の触媒充填層とを連通すると共に、前記内円  
25 筒体の選択酸化部側に設けられた第 1 の開口部と；

前記第 2 変成部の触媒充填層と前記ガス導出流路とを連通すると共に、前記中円筒体の第 1 変成部側に設けられた第 2 の開口部とを有する；

請求項 8 に記載の燃料改質器。

10. 前記変成部と前記選択酸化部との間隙にバッフル板を設け、該バッフル板の中央開口部の内側に選択酸化用空気の導入口を配置した、請求項 1 乃至請求項 9 の何れか 1 項に記載の燃料改質器。

5 11. 前記選択酸化部は、中心部近傍に前記変成部から送られる改質ガスが通過しないように構成された筒体状中空部が設けてある、請求項 1 乃至請求項 10 の何れか 1 項に記載の燃料改質器。

12. 前記中低温ユニットは、前記高温ユニット側に設けられると共に、筒状又は環状に第 1 の変成触媒を充填した第 1 変成部と、筒状又は環状に第 2 の変成触媒を充填した第 2 変成部とを有する変成部を有し；

前記第 2 変成部が前記選択酸化部に対して同軸円筒状に位置する、請求項 1 乃至請求項 6 の何れか 1 項に記載の燃料改質器。

13. 前記第 2 変成部は、前記中低温ユニットの外壁と同軸に設けられた内円筒体と、前記中低温ユニットの外壁と同軸であって、該内円筒体の外周側に設けられた中円筒体とを有し；

前記内円筒体の外周面と前記中円筒体の内周面によって形成された空間に設けられた、前記第 2 変成部の触媒充填層と；

前記中円筒体の外周面と前記中低温ユニットの内周面によって形成された空間に設けられた、前記選択酸化部の選択酸化触媒充填層と；

20 前記第 1 変成部と前記第 2 変成部との対向部に形成された、前記第 1 変成部を通過した改質ガスを前記第 2 変成部に流入させるガス導入流路と；

前記第 2 変成部の底面側と、前記選択酸化部の前記第 1 変成部対向部とを連絡する流路であって、前記第 2 変成部を通過した改質ガスのガス導出流路とを備える；

請求項 12 に記載の燃料改質器。

25 14. さらに、前記第 1 変成部と前記第 2 変成部との対向部に設けられたバッフル板を有し；

前記ガス導入流路は、前記バッフル板、前記中円筒体の内周面、並びに前記内円筒体の外周面によって形成される；

請求項 1 3 に記載の燃料改質器。

1 5. 前記ガス導出流路は、前記中円筒体の底面、前記内円筒体の内周面、並びに前記内円筒体の内周面と前記選択酸化部とを連絡する管路によって形成される請求項 1 3 に記載の燃料改質器。

5 1 6. 前記容器の外周に真空断熱層を備えた、請求項 1 乃至 1 5 の何れか 1 項に記載の燃料改質器。

1 7. 燃料が燃焼する燃焼室と、該燃焼室の外周面側に設けられると共に、改質触媒を充填した改質部を有する高温ユニットと；

10 前記高温ユニットの改質部を通過した改質ガスを変成する変成部と、前記変成部で変成された改質ガスを選択酸化する選択酸化部を有する中低温ユニットと；

改質添加水が前記中低温ユニットにて熱交換可能に配置されると共に、前記高温ユニットに対して前記改質添加水を供給する改質添加水流路と；

前記中低温ユニットを経由せず、前記高温ユニットに直接改質添加水を供給する第 2 改質添加水流路と；

15 前記高温ユニットに改質原料を供給する改質原料供給路と；

前記改質添加水流路、前記第 2 改質添加水流路並びに当該改質原料供給路を互いに連通する混合室とを備える；

燃料改質器。

1/8

図 1

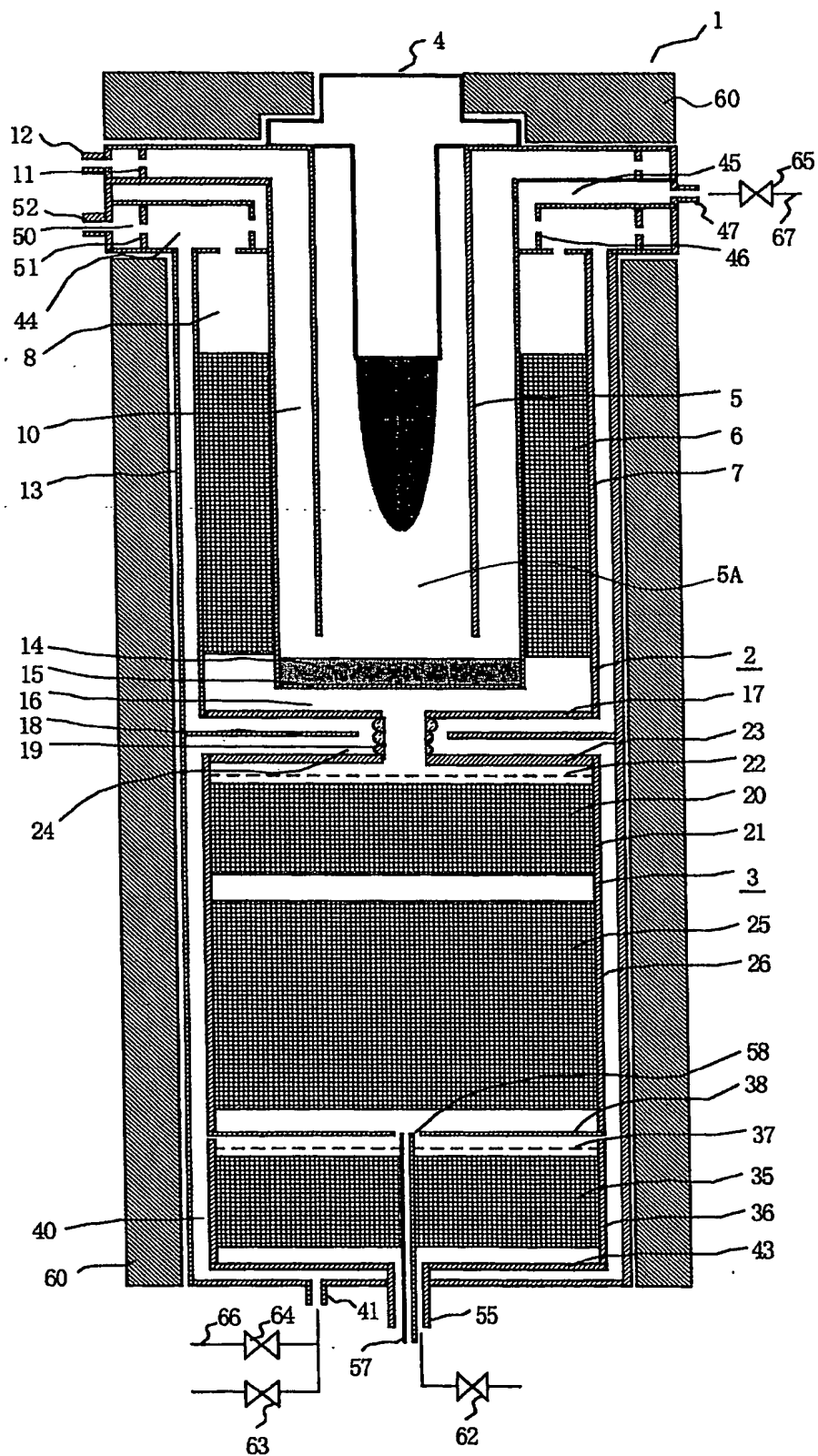
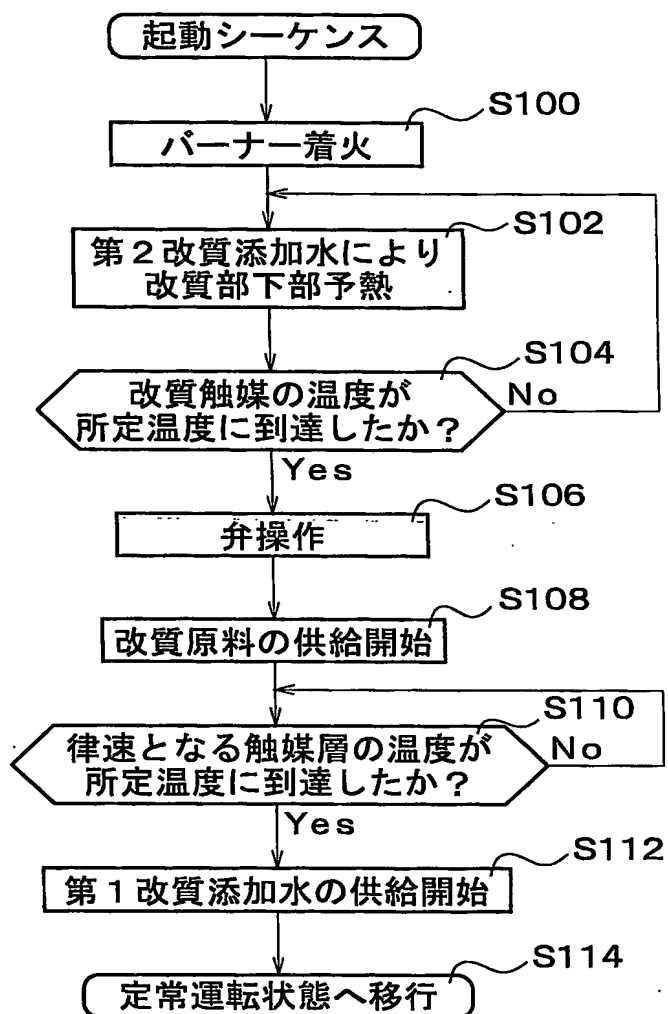
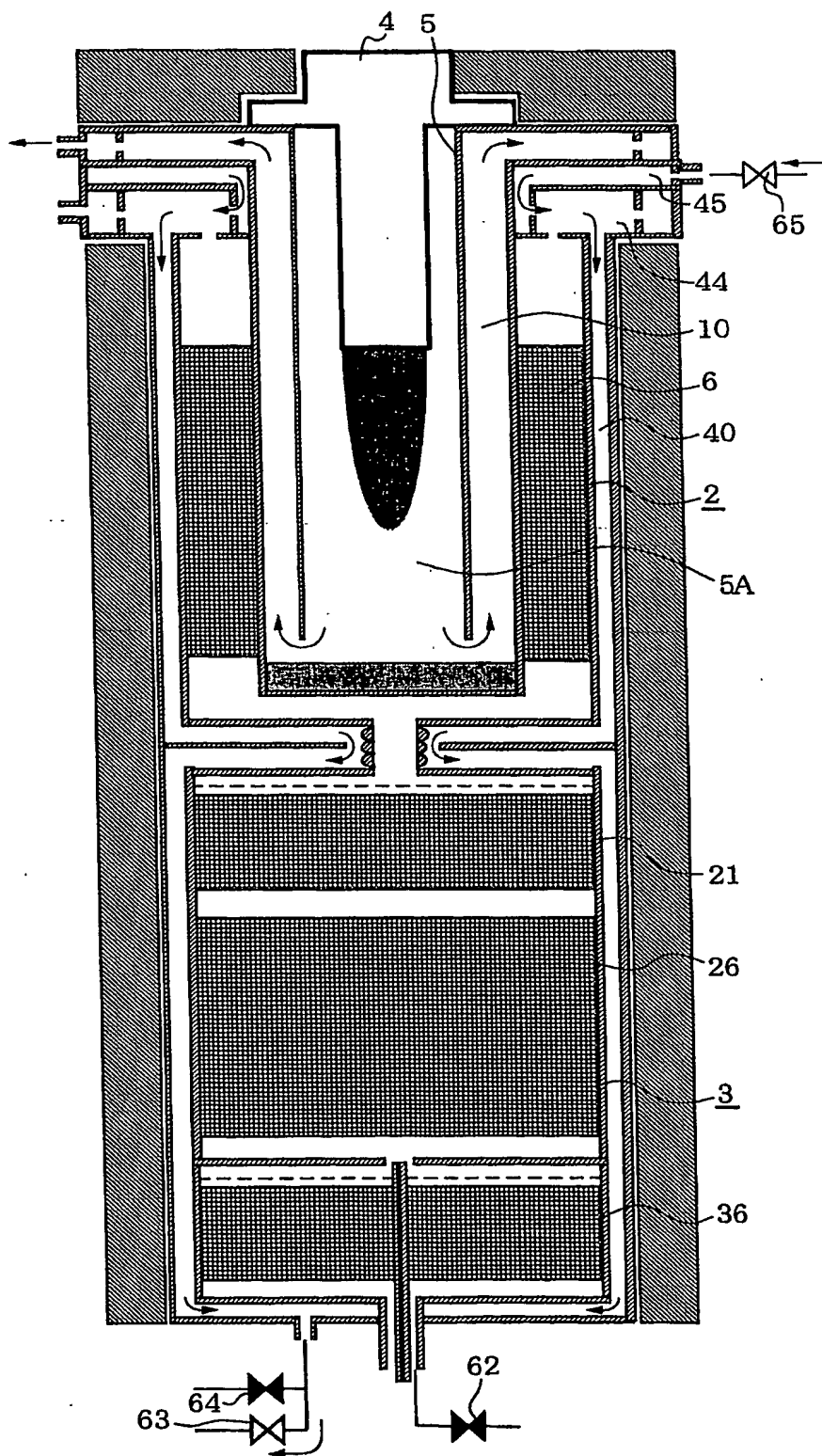


図 2



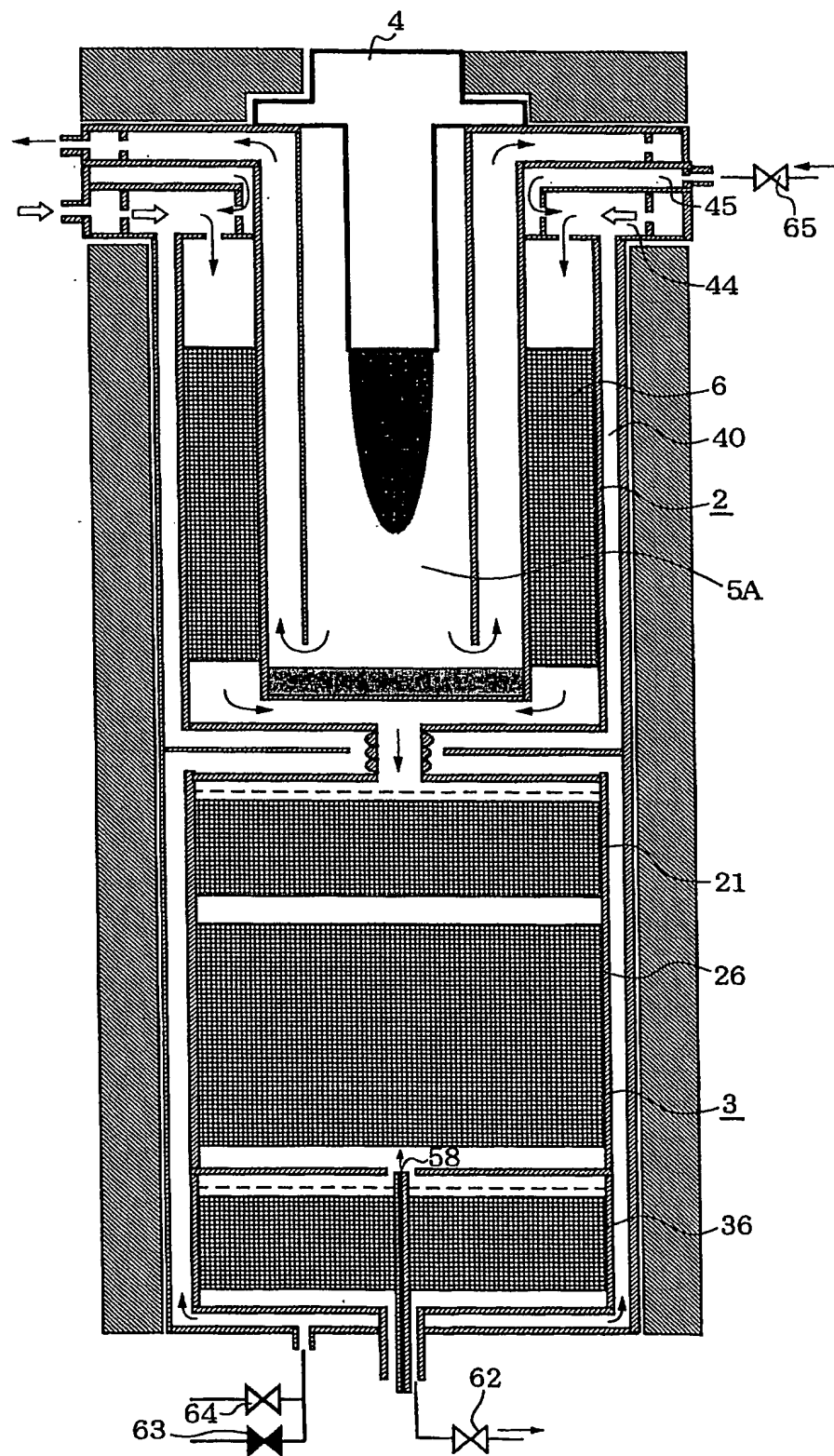
3/8

図 3



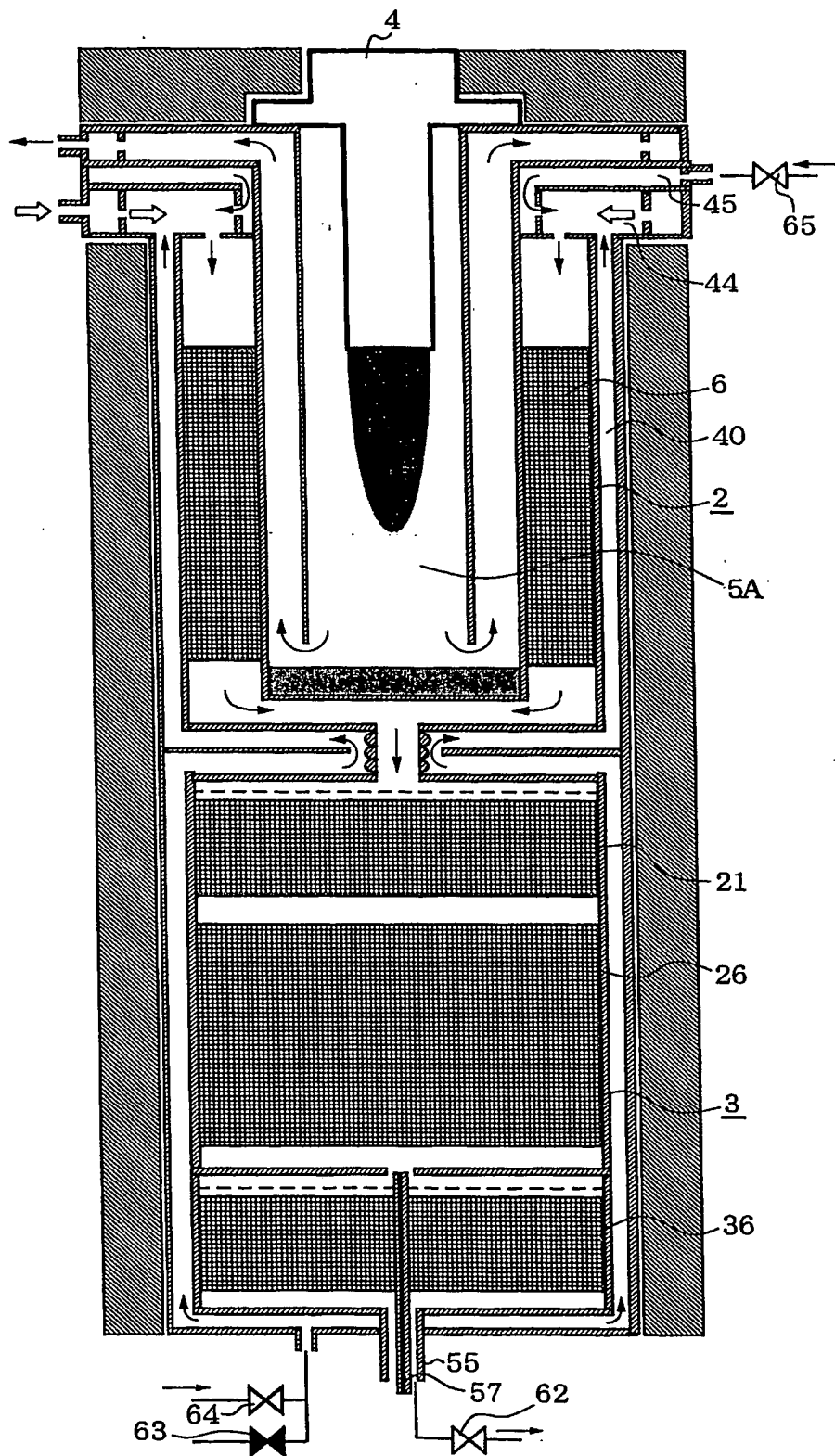
4/8

図 4



5/8

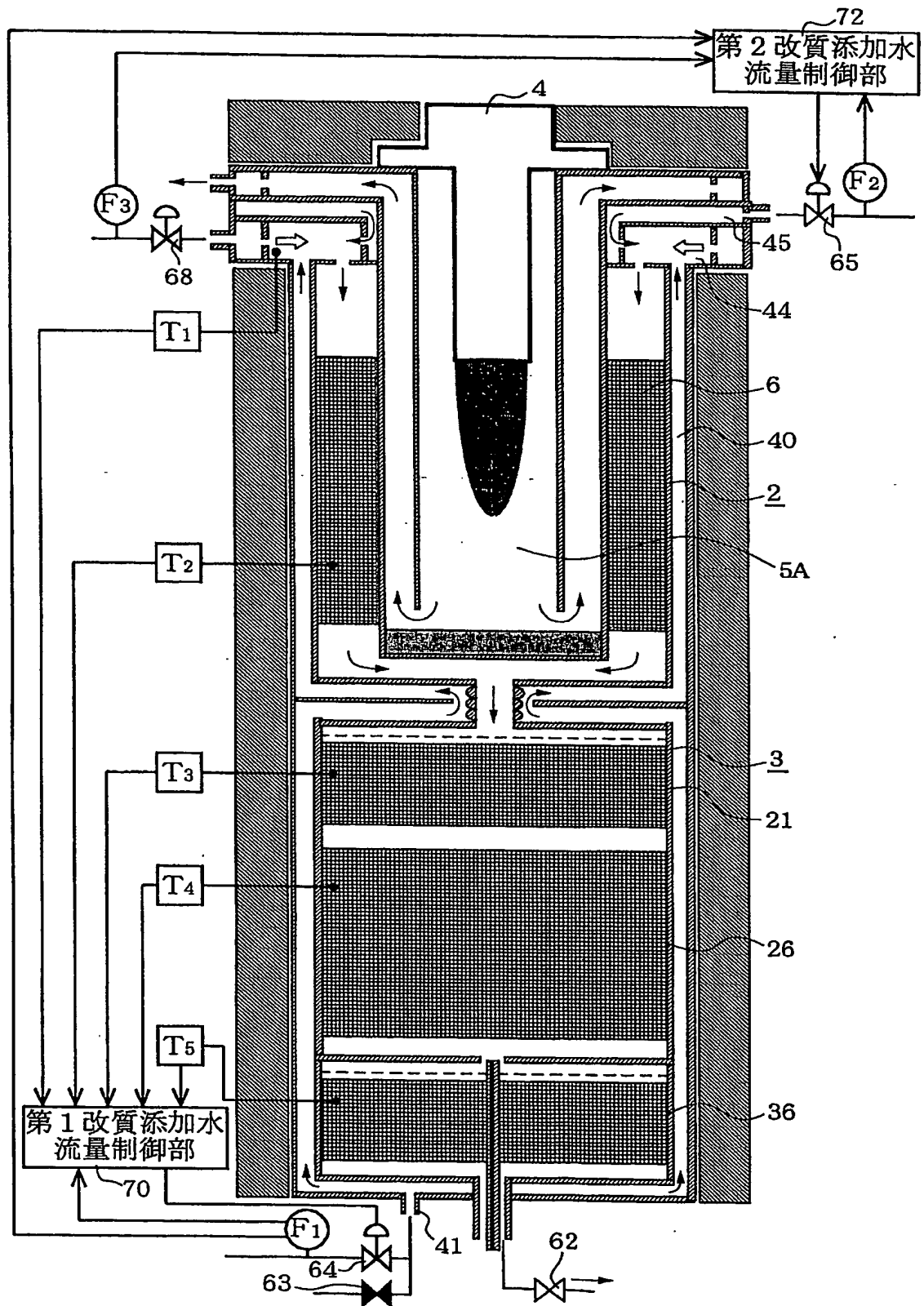
図 5





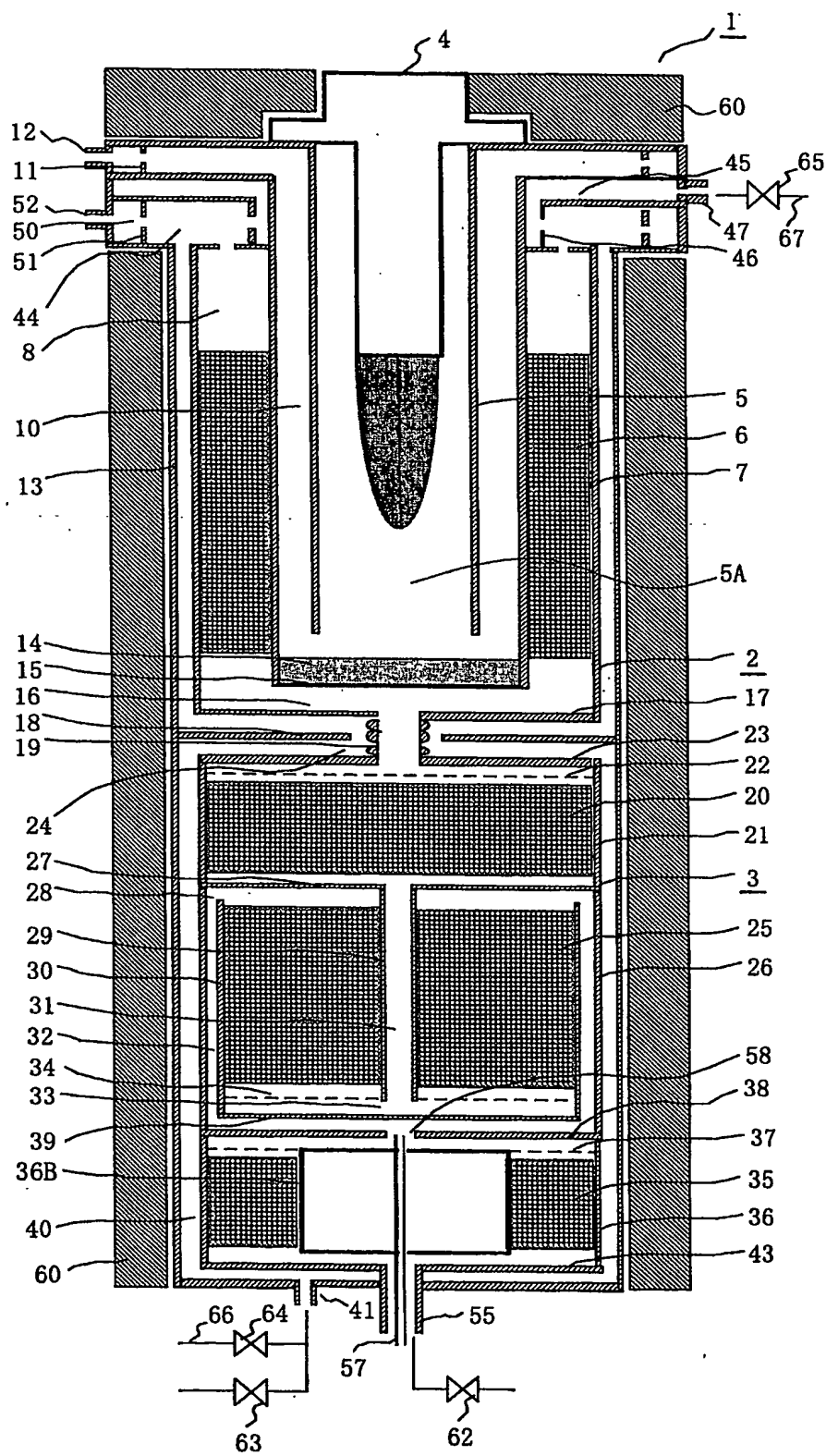
6/8

図 6



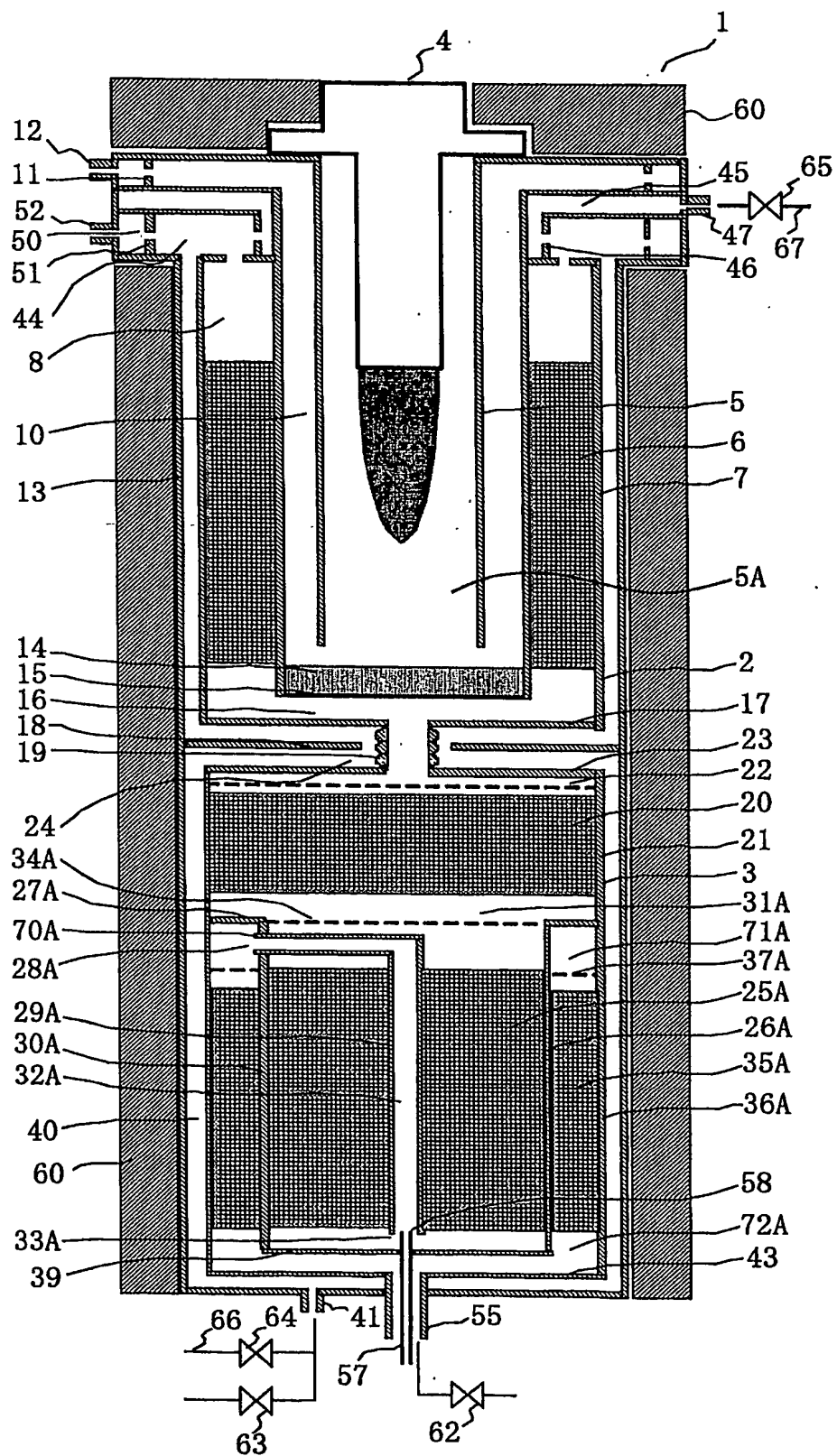
7/8

図 7



8/8

図 8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08230

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/38, 3/48, H01M8/06, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/38, 3/48, H01M8/06, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-300703 A (Ebara Barado Kabushiki Kaisha), 21 October, 2003 (21.10.03), Full text (Family: none)	1-17
E, X E, A	JP 2003-243018 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 29 August, 2003 (29.08.03), Full text (Family: none)	1, 7, 16 2-6, 8-15, 17
E, X E, A	JP 2003-89505 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Full text & DE 10241970 A1 & US 2003/54213 A1	1, 7, 16 2-6, 8-15, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 November, 2003 (04.11.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/08230

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-284506 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1,7,16 2-6,8-15,17
X A	JP 2002-252018 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text (Family: none)	1,7,16 2-6,8-15,17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C01B 3/38, 3/48, H01M 8/06, 8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C01B 3/38, 3/48, H01M 8/06, 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2003-300703 A (荏原バード株式会社) 2003. 10. 21 全文 (ファミリーなし)	1-17
E, X E, A	JP 2003-243018 A (バブコック日立株式会社) 2003. 08. 29 全文 (ファミリーなし)	1, 7, 16 2-6, 8-15, 17
E, X E, A	JP 2003-89505 A (アイシン精機株式会社) 2003. 03. 28 全文 &DE 10241970 A1 &US 2003/54213 A1	1, 7, 16 2-6, 8-15, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏



4G

9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-284506 A (アイシン精機株式会社) 2002. 10. 03 全文 (ファミリーなし)	1, 7, 16 2-6, 8-15, 17
X A	JP 2002-252018 A (アイシン精機株式会社) 2002. 09. 06 全文 (ファミリーなし)	1, 7, 16 2-6, 8-15, 17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**